

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОВОДНИКИ С 8-ГИДРОКСИ- КОБАЛЬТ- БИС(ДИКАРБОЛЛИД) АНИОНАМИ

Каминская Л. В.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина
lybov-kaminskaya@rambler.ru

Катион-радикальные соли (КРС) тетратиофульвалена (ТТФ) и его производных интенсивно исследуются на современном этапе. Эти КРС обладают полупроводниковыми, металлическими, и даже сверхпроводящими свойствами. Наряду с разнообразием слоистых структур, образуемых фульваленами, кристаллическая упаковка и свойства КРС тесно связаны с природой аниона. Замещение атомов водорода на другие группы в анионах $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ ($M = Fe, Co, Ni$), открывает практически неограниченные возможности для их модификации.

Новые КРС (ТМТТФ)[8-НО-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (1), (BMDT)[8-НО-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (2) и (ЕТ)[8-НО-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (3) получены анодным окислением соответствующего фульвалена ($2,5 \times 10^{-3}$ моль/дм³) в присутствии $[(CH_3)_4N][8-НО-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]$ ($8,5 \times 10^{-3}$ моль/дм³) в атмосфере аргона. Кристаллы выращены в гальваностатическом режиме в двухэлектродной ячейке на платиновых электродах. Сила тока дискретно изменялась на 0.10 мкА в сутки от 0.5 до 1.0 мкА. Продолжительность кристаллизации составляла 4-5 недель в растворителях 1,1,2-трихлорэтан – ацетонитрил (12:1) или дихлорметан – ацетонитрил (12:1).

Для КРС 1 – 3 установлены и обсуждены кристаллические структуры. Проведено сравнение с ранее исследованными незамещенными и замещенными КРС с кобальт- бис(дикарболлид) анионами

Измерения электропроводности КРС 1-3, выполненные по четырехконтактной схеме в интервале температур 190 – 293 К, показывают, что все они являются полупроводниками. Для монокристаллов σ_{293} 1 и 2 составляет соответственно $6 \cdot 10^{-8}$ и $1.5 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Для КРС 3 энергия активации $E_a \cong 0.25$ эВ, $\sigma_{293} = 7 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Это соответствует проводимости изоструктурной соли (ЕТ)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] ($\sigma_{293} = 5 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹), и почти на 3 порядка ниже (ЕТ)₂[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] ($\sigma_{293} = 0.1$ Ом⁻¹·см⁻¹). Низкая проводимость соединения 3 согласуется с условно слоистой структурой, в которой отсутствуют укороченные межмолекулярные взаимодействия между парами катион-радикалов ЕТ, и стехиометрией простой соли. Для КРС 2 проводимость почти на 5 порядков ниже проводимости изоструктурной (BMDT)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] ($\sigma_{293} = 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹). Такую разницу в электропроводности изоструктурных соединений можно объяснить разрыхляющим вкладом ОН-группы аниона на плотность анионных и электропроводящих катионных слоев.